

Publication No. : 0041042(20010515)
Application No. : 007009075(20000818)
International Applicant No. : PCT/EP 1999/00805(19990206)
International Publication No. : WO 1999/42514(19990826)
Title of invention : BIODEGRADABLE POLYESTERAMIDES WITH
ALIPHATIC-AROMATIC STRUCTURES

Document Code : A
IPC : C08G 69/44
Priority : 19806930.8(19980219 ; DE)
Applicant : Bayer Aktiengesellschaft(DE)
Inventor : Timmerman Ralf(DE) / Idel, Karsten-Josef(DE)
Schulz-schlitte, Wolfgang(DE) /
Grigat, Ernst(DE)

ABSTRACT

Statistically structured biodegradable aliphatic-aromatic polyesteramides, comprising the following monomers : aliphatic dialcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, 1-4-butandiol, 1,3-propandiol, 1,6-hexandiol or cycloaliphatic diols such as cyclohexandimethanol and/or aliphatic dicarboxylic acid such as oxalic acid, succinic acid, adipic acid, etc. also in the form of the corresponding esters(methyl, ethyl, etc.) and/or aromatic dicarboxylic acids such as terphthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, etc. also in the form of the corresponding esters(methyl, ethyl, etc.) and/or hydroxylcarboxylic acids and lactone such as caprolactone, etc. and/or amino alcohols such as ethanolamine, propanolamine, etc. and/or cyclic lactam such as ϵ -caprolactam or laurine lactam, etc. and/or ω -aminocarboxylic acids such as aminocaproic acid etc. and/or mixtures(1:1 salts)

of dicarboxylic acids such as adipic acid, succinic acid, terephthalic acid, etc. and diamines such as hexamethylene diamine, diamino butane, etc., wherein said polyesteramides contain up to 70 mol % aromatic dicarboxylic acids(in relation to the amount of acids).

Legal Status

1. Application for a patent(20000818)
2. Request of Priority Document(20000928)
3. Notification of Change of Applicant(20001109/20040106)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 69/44

(11) 공개번호 특2001-0041042
(43) 공개일자 2001년05월 15일

(21) 출원번호 10-2000-7009075
(22) 출원일자 2000년08월 18일
 변역출제출일자 2000년08월 18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/00805 (87) 국제공개번호 WO 1999/42514
(86) 국제출원출원일자 1999년02월06일 (87) 국제공개일자 1999년08월26일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나
 감비아 짐바브웨
 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐
 스타프 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스
 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투
 갈 스웨덴 핀란드 사이프러스
 OA OAPI특허 : 부룬디나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카
 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소
 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바
 이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스
 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀
 랜드 영국 그루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기
 즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 소리랑카 라이베리아 레
 소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 룬도바 마다가스카르 마케도니
 아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아
 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간
 다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수
 단 스웨덴 싱가포르 그레나다 감비아 유고슬라비아 짐바브웨 인도
 인도네시아 크로아티아 가나 시에라리온

(30) 우선권주장 19806930.8 1998년02월 19일 독일(DE)
(71) 출원인 바이엘 약티엔게젤샤프트 빌프리트 하이더
 독일 데-51368 레버쿠젠
(72) 발명자 뮐메르만,랄프
 독일데-47800크레펠트샤이폴러스트라세81
 이젤,카르스텐-요제프
 독일데-47802크레펠트앙쉬바르초랑프38
 슐츠-알리테,볼프강
 독일데-40764란겐펠트루-크니프로데-베크7
 그리가트,에른스트
 독일데-51381레버쿠젠그룬데르뮐렌베크16
(74) 대리인 주성민, 김영

심사청구 : 없음

(54) 지방족-방향족 구조를 갖는 생분해성-폴리에스테르아미드

요약
 본 발명은 지방족 디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 또한 지방족 디올, 예를 들면, 시클로헥산디메탄올 및(또는) 지방족 디카르복실산, 예를 들면, 옥살산, 숙신산, 아디프산 등, 또한 상응하는 에스테르 형태(메틸, 에틸 등) 및(또는) 방향족 디카르복실산, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 등, 또한 상응하는 에스테르 형태(메틸, 에틸 등) 및(또는) 히드록시카르복실산, 및(또는) 에콜 형태, 카프롤락톤 등 및(또는) 아미노 알콜, 예를 들면, 에탄올아민, 프로판올아민 등, 및(또는) 시클릭 무탐, 예를 들면, ε-카프로락톤 또는 라우린 락톤 등, 및(또는) ε-아미노카르복실산, 예를 들면, 아미노카프로산 등 및(또는) 아디프산, 숙신산, 테레프탈산 등 및 디카르복실산과 화사메탈렌 디아민, 디아미노 무탐 등의 디아민과의 총합물 (1:1 몰)인 단량체 포함하는 생분해성 지방족-방향족 폴리에스테르아미드에 관한 것이며, 상기 폴리에스테르아미드는 70% 이하 (산의 양에 대해)의 방향족 디카르복실산을 함유한다.

색인어

생리학적 구조, 폴리에스테르아미드, 지방족-방향족 구조, 환소 분해, 퇴비화가용한 재료

명세서

퇴비화 (compost) 가용한 지방족 폴리에스테르아미드는 공지되어 있다 (예를 들면, 유럽 특허 공개 제545 203호 및 동 제641 817호). 퇴비화가용한 지방족-방향족 폴리에스테르아미드 또한 개시되어 있다 (국제 특허 공개 제92/21689호, 동 제96/21690호, 동 제96/21691호 및 동 제96/21692호).

기재된 화합물은 아디프산, 테레프탈산, 디올, 아미노알콜, 아미노카르복실산 및 히드록시카르복실산의 폴리에스테르아미드이며, 이들은 적절한 기계적 특성을 얻기 위해 추가로 가교결합되어야 한다. 이러한 추가의 가교결합은 디아소시아네이트, 디비닐 에테르 또는 비이속사플린을 사용하여 수행한다.

그러나 이 반응은 비용이 매우 많이 들고 제어하기가 상당히 어렵다. 가교결합을 제어하지 못하면 이후의 공정에서 열 구조 등이 유도될 수 있는 위험이 항상 존재한다. 이러한 고도로 가교결합된 성분인 열 구조는 무엇보다도 시트의 제조시에 바람직하지 않으며 또한 생분해에 문제가 된다.

본 발명의 목적은 통계적으로 합성되며 상기 언급된 단점을 갖지 않는 지방족-방향족 폴리에스테르아미드를 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 하기의 단량체:

- 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 12의 지방족 디알콜, 특히 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올 또는 바람직하게는 지방족 고리의 탄소 원자수가 5 내지 6인 지방족 디올, 특히 시클로헥산디메탄올, 및(또는)
- 바람직하게는 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 지방족 디카르복실산, 특히 옥살산, 숙신산, 아디프산 등, 또는 그들 각각의 에스테르 형태 (메틸, 에틸 등), 및(또는)
- 방향족 디카르복실산, 예를 들면, 바람직하게는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 등, 또는 그들 각각의 에스테르 형태 (메틸, 에틸 등), 및(또는),
- 바람직하게는 알킬기의 탄소 원자수가 2 내지 12인 히드록시카르복실산 및 락톤, 특히 히드록시부티르산, 히드록시발레르산, 락토산, 카프롤락톤, 디락티드 등, 및(또는)
- 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 12의 아미노알콜, 특히 에탄올아민, 프로판올아민 등, 및(또는)
- 시플릭 락탐, 예를 들면, 바람직하게는 ϵ -카프롤락탐 또는 라우린 락탐 등, 및(또는)
- 바람직하게는 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 ω -아미노카르복실산, 예를 들면, 특히 아미노카프로산 등, 및(또는)
- 바람직하게는 알킬기의 탄소 원자수가 2 내지 12이거나 또는 방향족 고리의 탄소 원자수가 6 내지 10인 디카르복실산, 특히 아디프산, 숙신산, 테레프탈산 등과, 바람직하게는 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 디아민, 특히 헥사메틸렌디아민, 디아미노부탄 등과의 혼합물 (1:1 몰)

로부터 합성되고, 방향족 디카르복실산의 함량 (산 함량을 기준으로)이 70% 이하인 통계적으로 합성된 지방족-방향족 폴리에스테르아미드를 제공한다.

폴리에스테르아미드의 합성을 유도하도록 단량체를 선택한다.

전체 산 함량을 구성하는 방향족 디카르복실산의 비율은 70% 이하이다.

본 발명의 폴리에스테르아미드는 바람직하게는 0.5 내지 65%의 방향족 디카르복실산을 함유한다.

에스테르 함량은 20 중량% 내지 85 중량%이다.

본 발명은 또한 필름, 시트, 사출 성형품, 부직포, 섬유 및 발표체의 제조를 위한 상기 폴리에스테르아미드의 용도 뿐만 아니라, 제조된 필름, 시트, 사출 성형품, 부직포, 섬유 및 발표체를 제공한다.

상기 언급된 단량체로 구성되고, 분자량이 300 내지 10,000인 히드록시 말단 또는 산 말단 폴리에스테르는 에스테르 형성 성분으로서 동등하게 사용될 수 있다.

유사하게, 상기 언급된 단량체로 구성되고, 분자량이 200 내지 10,000인 아미노 말단 또는 산 말단 폴리아미드도 또한 아미드 형성 성분으로서 사용될 수 있다.

합성은, 화학양론적 비율의 출발 성분들을 임의로 물을 첨가하여 함께 혼합하고, 이어서 반응 혼합물로부터 물을 제거하는 단계로 포함하는 "폴리아미드 반응", 및 과량의 디올을 첨가하면서 산 기를 에스테르화한 후, 이어서 이러한 에스테르를 에스테르 교환 반응 또는 아미드 교환 반응시키는 단계를 포함하는 "폴리에스테르 방법" 모두에 의해 수행될 수 있다. 두 번째의 경우, 물 이외에 과량의 글리콜을 증류에 의해 다시 제거한다.

바람직하게는 아디프산의 헥사메틸렌디아민 염 또는 카프롤락탐 또는 이들과 부탄디올 및 디에틸렌 글리콜과의 혼합물 및 테레프탈산과 아디프산의 혼합물이 합성에 사용된다.

이렇게 제조된 폴리에스테르아미드는 DIN 54 900에 따라 완전히 생분해되며 우수한 기계적 특성을 가지므로, 추가로 가교결합될 필요가 없다.

환소에 의해 분해되는 중합체의 생분해 용이성을 환소 분해제이라 칭한다. 여기서, 중합체의 구조 단위가 함께 연결된 결합이 파괴된다. 생성된 분해 생성물은 중합체의 단량체와 그의 올리고머이다. 중합체의 효

소택해는 그의 분자량의 감소에 유도한다. 소택해는 대체로 자연 발생적 대사 산물들을 유도하지 않는다는 점에서 선택해와 다르다.

기본적으로, 중합체 내에 존재하는 결합을 파괴할 수 있는 모든 효소들은 선택해성 중합체를 분해하는 효소로서 사용될 수 있다. 효소 선택해할 때, 이들이 중합체를 빨리 그리고 완전히 분해할 수 있는가도 고려하는 데 중요하다. 선택해는 용해될 수 있는 수용액 중에서 수행된다. pH 값은 3 내지 11일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 9이고 특히 바람직하게는 6 내지 8이다. 효소 선택해가 수행되는 온도는 5°C 내지 95°C일 수 있고, 바람직하게는 20°C 내지 70°C이고, 특히 바람직하게는 30°C 내지 50°C이다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 관용제의 예로는 시트르산염, 아세트산염, 인산염, 포름산염, 탄산염, 트리스(히드록시메틸)아미노메테인, 트리에탄올아민, 이미다졸, 옥살산염, 탄르타르산염, 푸마르산염, 말레산염, 프탈산염, 숙신산염, 에틸렌디아민, 뿐만 아니라 이들 중 몇몇의 혼합물이 있다. 바람직하게는 아세트산염, 인산염 및 시트르산염이 관용제로서 사용된다.

방염은 수용액에 효소와 중합체를 첨가하는 것이다. 선택해성 중합체는 분말, 시트 또는 과립의 형태로 첨가될 수 있다. 선택해는 원래 그대로 첨가될 수도 있고 분쇄되어 첨가될 수도 있다. 코팅되거나 또는 결합된 재료, 즉 코팅이 도포되거나 또는 선택해성 중합체를 사용하여 제조된 결합이 제조된 재료의 경우, 예를 들면, 종이 또는 마분지, 뿐만 아니라 코팅된 종이 또는 마분지 또는 원래 그대로 또는 분쇄된 형태로 효소 함유 용액에 첨가될 수 있다.

또한 효소 함유 수용액이, 분해된 코팅 또는 코팅된 선택해 상에 부유함으로써 분포 또는 분무될 수도 있다.

사용되는 효소는 지방 분해 효소 및(또는) 단백질 분해 효소일 수 있다.

본 발명의 목적을 위하여, 리파제, 큐티나제, 에스테라제, 포스포리파제 및 리소포스포리파제 등이 지방 분해 효소로서 언급된다. 지방 분해 효소는 바람직하게는 미생물로부터 유래한다. 이들은 특히 박테리아, 진균 또는 효모로부터 유래한다. 지방 분해 효소로 또한 아미노 효소로부터 유래될 수 있다.

본 발명의 목적을 위해 프로테아제가 단백질 분해 효소로서 언급된다. 이들은 바람직하게는 간균류(Bacillus)의 박테리아로부터 유래되며, 유기체 바실루스 알칼로필루스(Bacillus alcalophilus) 및 바실루스 리케니포르미스(Bacillus licheniformis)와 프로테아제가 특히 바람직하다. 이들은 진균 또는 효모로부터 유래될 수도 있다.

다양한 특이성의 지방 분해 효소 뿐만 아니라 지방 분해 효소와 단백질 분해 효소를 조합하여 본 발명에 따라 사용하여 상승 효과를 유도할 수 있다. 본 발명에 따라, 합속 이론, 예를 들면, 나트륨 이론 또는 합속 이론을 첨가하면 효소 분해력이 촉진된다. 또한, 본 발명에 따라 용이하게 또는 비이온계 계면활성제, 예를 들면, 2급 알킬에톡시알릴레이트와 같은 보조제를 첨가한다.

퇴비화되는 퇴비화 과정 동안 중합체 재료의 선택해되는 능력이다. 퇴비화가능한 것으로 간주되는 중합체 재료에 대해서는, 표준 방법에 의해 퇴비화 시스템 내에서 선택해된 후 몇몇몇 종류의 퇴비가 제조될 수 있다는 점이 증명되어야 한다(DIN 54 900에 따름).

재료의 선택해는 선택해성 환경에 의해 유발되며, 재료의 화학적 구조 조건과 함께 자연 발생적 대사 산물 산성도를 유도하는 과정이다(DIN 54 900에 따름).

중합체 재료는, 표준 방법(DIN 54 900에 따름)으로 측정하였을 때 모든 유기 성분이 완전히 선택해적으로 분해되는 경우 선택해성인 것이다.

폴리에스테르아미드의 제조시, 적당한 촉매가 사용되어 에스테르화 반응 또는 아미드화 반응을 촉매할 수 있다. 이러한 촉매는 예를 들면, 에스테르화할 위한 티타늄 화합물 및 아미드화 반응을 위한 인 화합물이 포함된다. 이러한 촉매는 종래 기술에 따른 것이다. 그러나, 이들은 퇴비화 내에서의 분해성 중합체의 유속을 제한하지 않아야 하며, 선택해력에 문제가 되지 않아야 한다. 이러한 이유로, 예를 들면 안티몬 또는 납과 같은 중금속 기체의 촉매는 전혀 사용되지 않는다.

본 발명에 따른 중합체는 추가로, 0 내지 80 중량%의 중합체인 첨가제, 예를 들면, 무기 충전제 및 강화 재료, 바람직하게는 섬유성(유리 섬유, 탄소 섬유) 강화 재료 및 광물 충전제(예를 들면, 활석, 운모, 초탄, 카올린, 규회석, 석고, 석영, 백운석 등), UV 안정화제, 산화방지제, 안료, 염료, 색소, 열안정제, 결정화 촉진제 및 억제제, 유동 촉진제, 윤활제, 선행 이형제, 방염제를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 폴리에스테르아미드는 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 분지화제(branching agent)를 더 함유할 수 있다. 이러한 분지화제는 예를 들면, 3관형 알콜, 예를 들면 트리메틸올프로판 또는 글리세롤, 4관형 알콜, 예를 들면 펜타에리트리올, 3관형 카르복시산, 예를 들면 시트르산 또는 3- 또는 4관형 히드록시카르복시산일 수 있다.

실시예

실시예 1

카르복실산 1,233.8 g (2.066 몰), 아디프산 58.1 g (0.397 몰), 부탄디올 89.4 g (0.992 몰) 및 테레프탈산 65.99 g (0.397 몰)을 함께 질소하에 250°C로 가열하였다. 1 시간 후 수득된 진공 펌프를 적용하고, 2.5 시간 후에는 오일 진공 펌프를 적용한 후, 100°C 부탄디올을 증류 제거하였다. 7 시간의 증류할 시간 후, 용점이 136°C인 무색의 중합체를 얻었다.

이 재료는 DIN 54 900에 따라 완전히 퇴비화 가능하다.

실시예 2

아디프산의 헥사메틸렌디아민 용 2,185.8 g (0.709 몰), 아디프산 156.9 g (1.074 몰), 부탄디올 24.7 g

(0.274 몰), 디에틸렌 글리콜 95.9 g (0.904 몰) 및 테레프탈산 9.39 g (0.057 몰)을 함께 첨소하여 250 °C로 가열하였다. 1 시간 후 수득 건질 점도를 측정하였고, 2.5 시간 후에는 오일 건질 점도를 측정하였고, 불꽃 부탄디올을 증류 제거하였다. 7 시간의 증류 시간 후, 용점이 175°C인 무색의 용융체를 얻었다.

이 재료는 DIN 54 900에 따라 완전히 퇴비화 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 단량체:

- 지방족 디알콜, 또는 지방족 디올 및(또는)
- 지방족 디카르복실산, 또는 그의 각각의 에스테르 형태 및(또는)
- 방향족 디카르복실산, 또는 그의 각각의 에스테르 형태 및(또는)
- 히드록시카르복실산 및(또는) 락톤 및(또는)
- 아미노알콜 및(또는)
- 시클릭 락탐 및(또는)
- ω-아미노카르복실산 및(또는)
- 디카르복실산과 디아민의 혼합물 (1:1 몰)

로부터 합성되고, 방향족 디카르복실산의 함량 (산 함량을 기준으로)이 70 몰% 이하인 통계적으로 합성된 지방족-방향족 폴리에스테르아미드.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기의 단량체:

- 탄소 원자수 2 내지 12의 지방족 디알콜 및(또는)
- 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 지방족 디카르복실산 및(또는)
- 방향족 디카르복실산으로서의 테레프탈산, 이소프탈산, 푸탈산 또는 이들의 혼합물 및(또는)
- 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 히드록시카르복실산 및(또는) 락톤 및(또는)
- 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 아미노알콜 및(또는)
- 시클릭 락탐 및(또는)
- 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12인 ω-아미노카르복실산 및(또는)
- 알킬의 탄소 원자수가 2 내지 12이거나 또는 방향족 고리의 탄소 원자수가 6 내지 10인 디카르복실산과 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬디아민과의 혼합물 (1:1 몰)

로부터 합성되는 폴리에스테르아미드.

청구항 3

필름, 시트, 사출 성형품, 부직포, 섬유 및 판포체의 제조를 위한 제1항 또는 제2항 기재의 폴리에스테르아미드의 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항 기재의 폴리에스테르아미드로부터 제조되는 필름, 시트, 사출 성형품, 부직포, 섬유 및 판포체.